



TITLE:

Efficient exploration of configuration space
toward accurate construction of alloy phase
diagrams(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Takeuchi, Kazuhito

CITATION:

Takeuchi, Kazuhito. Efficient exploration of configuration space toward accurate construction of alloy phase diagrams. 京都大学, 2018, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21103>

RIGHT:

許諾条件により本文は2019-03-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	竹内 一仁
論文題目	Efficient exploration of configuration space toward accurate construction of alloy phase diagrams (合金状態図の高精度構築に向けた配位空間の効率的な探索)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、統計熱力学の理論に基づいて合金の状態図を高精度に構築するための、合金の配位空間に着目した種々の新規計算手法の開発と応用に関する結果をまとめたものであり、全六章と二つの付録からなっている。</p> <p>第一章は序論であり、合金の自由エネルギーの理論計算手法についての背景がまとめられている。従来手法としてクラスター変分法、CALPHAD 法や熱力学積分などを挙げており、それらが抱えている問題点を指摘している。計算効率や精度の観点から、今後の計算材料学において、本論文で提案されている合金の配位空間によるアプローチの重要性が主張されている。</p> <p>第二章は合金の配位空間を記述するクラスター展開法について、簡単な導出と計算例がまとめられている。本論文の主要なテーマである合金の配位空間が、クラスター展開法により定量的に記述されることの詳細な説明が与えられている。</p> <p>第三章は合金の自由エネルギーを計算する新規手法の"構造積分"についての定量的な議論と、その拡張可能性について論じている。その本質として、構造を表す自由度毎の配位空間上での分布、すなわち先験的に記述できる状態密度の性質から自由エネルギーを解析的に表現していることが挙げられる。配位空間上の状態密度が熱力学極限で多変量正規分布に漸近すること、すなわちそれぞれの自由度が近似的に独立に振る舞うことを利用し、自由エネルギーを各自由度ごとの積に分解する独創的なアプローチをとっている。一変数正規分布は簡単に積分できるため、従来の手法と比較して自由エネルギーを極めて効率的に計算できることが構造積分の重要な利点である。手法の有用性は等組成 Cu-Au 合金の自由エネルギーの高精度計算を通して確認し、さらに他の組成における適用可能性についても具体的な解決方針が提案されている。さらに、これまで適用範囲が組成一定の系に限定されていた構造積分を、磁性系等の組成可変な系まで適用範囲を広げる"拡張構造積分"が提案されている。拡張手法では、配位空間での状態密度を組成の解析関数で表現して二変数状態密度を重積分することにより、自由エネルギーを効率的に計算できることを示している。この手法の有用性は、二次元正方格子イジング模型について、厳密値をよく再現する計算結果を通して確認されている。</p> <p>第四章は相転移点を最も高精度に予測する Wang-Landau 法を合金に応用する手法を開発し、その適用可能性を論じている。合金の自由エネルギーを計算する従来手法で最も用いられている熱力学積分は、相転移近傍において精度が悪化するという困難を抱えている。一方で、Wang-Landau 法は拡張アンサンブル法と称されるモンテカルロ法の一つであり、状態密度を高精度に構築することが出来るので、相転移点を精度良く計算することが出来る。この顕著な利点を持ちながら、従来の Wang-Landau 法は合金状態図の理論計算に用いられる事が無かった。なぜなら、合金の熱力学量を計算する上で、組成とエネルギーをパラメータとする多次元状態密度が必要であるが、要求される計算量が</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	竹内 一仁
<p>膨大で、かつ致命的な計算誤差が生じる非常に困難な問題が先行研究によって指摘されていた。この章では、まず Wang-Landau 法の基礎を説明する上でかかせない従来のモンテカルロ法について簡単な説明を行い、続けて Wang-Landau 法の基礎と合金系における振る舞いを、例をまじえて説明している。それらを踏まえて上述の困難を、ルジャンドル変換を通じて複数の一次元状態密度の構築に置き換えて克服する手法を提案している。この手法の有用性は、基底状態で規則化する Cu-Au 合金と相分離する Pd-Rh 合金の実験状態図を良く再現する形で確認され、本手法の合金系に対する高い汎用性が示されている。加えて重要な成果として、従来の Wang-Landau 法と比較して自由エネルギーをより高効率・高精度に計算できる点を示している。</p> <p>第五章は、上述の第四章の新規手法を、Long-period stacking ordered structure を形成する Mg-Y-Zn 合金に対して適用した研究成果についてまとめられている。この系では、積層欠陥面内でクラスター配列が秩序化する特異な 2 次元相が実験によって確認されている。原子とクラスターの間に生ずるマルチスケールな相互作用を高精度に決定することは極めて難しく、従来の理論計算手法では特異な相の再現には至っていなかった。本研究では、走査型電子顕微鏡(STM)によるスナップショットから、合金の配位空間の知見に立脚した統計力学の理論を用いて相互作用を決定し、第四章の拡張 Wang-Landau 法によって精度良く計算を行う一連の手法を提案している。本手法によって、従来手法で再現できなかった特異な相の微視的構造を再現し、未知の擬二元系状態図の構築に初めて成功した。以上の成果から、本手法が複雑な相互作用を持つ未知の合金状態図の構築に極めて有用であることが示されている。</p> <p>第六章は結論で、本論文で得られた成果について要約されている。</p> <p>付録では、第四章の新手法に有限温度効果を含める場合の処方が示され、加えて拡張 Wang-Landau 法についての研究で開発・使用したソースコードが示されている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、合金の状態図を従来手法よりも高精度・高効率に構築するための理論計算手法の開発と応用に関する研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 配位空間上の状態密度の特徴に着目し、状態図構築に必要な自由エネルギーを構造自由度毎の寄与に分解して計算する"構造積分"を提案した。これにより、合金系や磁性系の無秩序状態の自由エネルギーを従来手法より遙かに高効率に計算することが可能になり、**Cu-Au** 合金と二次元正方格子イジング模型への適用を通して、手法の有用性を示した。
2. 自由エネルギーを最も高精度に計算できる **Wang-Landau** 法を拡張し、合金系への適用を可能にした。具体的には、合金への応用において、組成可変の統計力学集団を用いることが本質的である事を明らかにし、その過程で生ずる技術的な困難を、変数変換で独立変数を入れ替えることで回避する手法を開発した。基底状態で規則化する合金と相分離する合金への適用を通じて、従来手法と比較して高精度に合金状態図を構築できることを確認し、拡張 **Wang-Landau** 手法の有用性と汎用性を示した。
3. 拡張 **Wang-Landau** 法を **STM** のスナップショットと組み合わせることで、空間的にマルチスケールな相互作用を持つ **Mg-Y-Zn** 合金の長周期積層構造における2次元系の平衡状態図の構築に初めて成功した。これは、従来手法では取り扱いの困難であった複雑かつマルチスケールな相互作用を有する合金系の熱力学量の高精度計算において、拡張 **Wang-Landau** 法が非常に有効である事を示す重要な研究成果である。

以上より本論文は、合金状態図の理論計算研究において、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年1月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。